

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-073989

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl. H01M 10/40

(21)Application number : 10-180689 (71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 26.06.1998 (72)Inventor : TORIIDA MASAHIRO
YOKOYAMA KEIICHI

(30)Priority

Priority number : 09172573 Priority date : 27.06.1997 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte and a secondary battery containing the nonaqueous electrolyte which is high in safety superior in low- temperature characteristic and superior in charging/discharging performance.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte consists of an electrolyte and a mixed solvent of ethylene carbonate(EC)propylene carbonate(PC)and diethyl carbonate(DEC)and the volumetric ratio of ethylene carbonate and propylene carbonate (EC:PC) is 10:1-10:8. This secondary battery consists of the nonaqueous electrolyte a negative electrode containing a carbon material capable

of doping/ undoping lithium ions as a negative active material a positive electrode containing a composite oxide of lithium and a transition metal as a positive active material and a separator.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An electrolyte.

A mixed solvent containing ethylene carbonate (EC) propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC).

It is a nonaqueous electrolyte provided with the above and a mixed volume ratio (EC:PC) of ethylene carbonate and propylene carbonate is characterized by being 10:1-10:8.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte according to claim 1 wherein mixed volume ratios (EC+PC) (: DEC) of ethylene carbonate in a mixed solvent and propylene carbonate and diethyl carbonate are 7:3-3:7.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte according to claim 1 or 2 wherein mixed volume ratios (EC:PC:DEC) of ethylene carbonate in a mixed solvent propylene carbonate and diethyl carbonate are 35-45:5-25:30-60.

[Claim 4] The nonaqueous electrolyte according to any one of claims 1 to 3 wherein said mixed solvent contains methylethyl carbonate (MEC) at a rate of 0-1 (MEC/DEC) with a volume ratio to diethyl carbonate (DEC).

[Claim 5] Said electrolyte LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ The nonaqueous electrolyte according to any one of claims 1 to 4 being at least a kind of lithium salt chosen from $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ and $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$.

[Claim 6] A nonaqueous electrolyte secondary battery comprising:

A negative electrode which includes a carbon material in which a dope and a dedope of a lithium ion are possible as negative electrode active material.

An anode which contains a multiple oxide of lithium and a transition metal as

positive active material.

A separator.

It is the nonaqueous electrolyte according to any one of claims 1 to 5 as an electrolysis solution.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte secondary battery containing this electrolysis solution while relating to the nonaqueous electrolyte which whose safety was high and was excellent in the low-temperature characteristic and was excellent in the cell charge-and-discharge performance in more detail about nonaqueous electrolyte and a nonaqueous electrolyte secondary battery.

[0002]

[Background of the Invention] The oxidation-reduction potential of lithium is - 3.03V.

it exists on the earth -- it is a less noble metal most.

Since the voltage of a cell is decided by potential difference of an anode and a negative electrode if lithium is used as negative electrode active material the highest electromotive force will be acquired. Since 6.94 and density are [both] 0.534 g/cm^3 and the atomic weight is the smallest in metal the energy density of lithium is high and its weight per unit quantity of electricity is small. For this reason if lithium is used as negative electrode active material it can be considered as a small and lightweight cell.

[0003] Since the rechargeable lithium-ion battery which used such lithium for negative electrode active material has the energy density it is high and small and

lightweight it was carried in portable electronic devices such as a camcorder/movie a cellular phone and a laptop computer and the demand has been prolonged rapidly.

[0004] The nonaqueous electrolyte which consists of a nonaqueous solvent and an electrolyte is used for such a rechargeable lithium-ion battery. Dimethyl carbonatedimethoxyethane and the tetrahydrofuran which are the nonaqueous solvents of propylene carbonate gamma-butyrolactone sulfolane or hypoviscosity which are generally a nonaqueous solvent of high permittivity as a nonaqueous solvent 1,3-dioxolane etc. are used. As an electrolyte LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiSiF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ etc. are used.

[0005] the safety of such a rechargeable battery -- overcharge -- *** (ing) by exterior-short-circuiting and crushing -- etc. -- it is checked by experiment. However when future large high-energy-density-izing or enlargement of a cell is made to raise safety further is desired.

[0006] The above portable electronic devices are used in a cold district in many cases and nonaqueous electrolyte is also expected improvement in the low-temperature characteristic.

[0007]

[Objects of the Invention] In this invention it was made in view of the above-mentioned problem.

Therefore it aims at providing the rechargeable battery containing this nonaqueous electrolyte while aiming at providing the nonaqueous electrolyte which whose safety was high and was excellent in the low-temperature characteristic and was excellent in the cell charge-and-discharge performance.

[0008]

[Summary of the Invention] The nonaqueous electrolyte concerning this invention is nonaqueous electrolyte which consists of a mixed solvent containing an electrolyte and ethylene carbonate (EC) propylene carbonate (PC) and diethyl

carbonate (DEC) The mixed volume ratio (EC:PC) of ethylene carbonate and propylene carbonate is characterized by being 10:1-10:8.

[0009] As for the mixed volume ratio (EC+PC) (: DEC) of ethylene carbonate in the above-mentioned mixed solvent and propylene carbonate and diethyl carbonate it is preferred that it is 7:3-3:7.

[0010] As for the mixed volume ratio (EC:PC:DEC) of ethylene carbonate in the above-mentioned mixed solvent propylene carbonate and diethyl carbonate it is still more preferred that it is 35-45:5-25:30-60.

[0011] such a mixed solvent sets methylethyl carbonate (MEC) to a volume ratio to diethyl carbonate (DEC) -- 0-1 -- it may contain at a rate of 0.1-1 comparatively preferably.

[0012] Said electrolyte LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 It is preferred that it is at least a kind of lithium salt chosen from LiClO_4 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ and $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$. The nonaqueous electrolyte secondary battery concerning this invention is characterized by consisting of the negative electrode which includes the carbon material in which the dope and dedope of a lithium ion are possible as negative electrode active material, lithium and the anode which contains the multiple oxide of a transition metal as positive active material, a separator and the above-mentioned nonaqueous electrolyte.

[0013]

[Detailed Description of the Invention] The nonaqueous electrolyte built over this invention below and the nonaqueous electrolyte secondary battery using this nonaqueous electrolyte are explained concretely.

[0014] The nonaqueous electrolyte concerning nonaqueous electrolyte this invention is nonaqueous electrolyte which consists of electrolyte salt and a mixed solvent of ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC) the mixture of ethylene carbonate and propylene carbonate -- a product ratio (EC:PC) -- 10:1-10:8 -- desirable -- 10:2-10:7 -- it is 10:4-10:6 still more preferably. When the volume ratio of EC and PC is in this range there is an advantage that the safety of a cell is excellent.

[0015]As for the volume ratio (EC+PC) (: DEC) of the total quantity of Lenka BONETO contained in nonaqueous electrolyte and propylene carbonate and the quantity of diethyl carbonate it is desirable 7:3-3:7 and that it is 6:4-5:5 preferably. When the volume ratio of the total quantity of EC and PC and the amount of DEC is in this range the low-temperature characteristic of a cell is excellent.

[0016]As such [further again] a mixed solvent ethylene carbonate and propylene carbonate The mixed volume ratio (EC:PC:DEC) with diethyl carbonate of 35-45:5-25:30-60 and the thing that are 35-45:15-25:20-50 preferably is preferred.

[0017]In this invention methylethyl carbonate (MEC) may be further contained in the above-mentioned mixed solvent. Methylethyl carbonate (MEC) is a rate of 0-1 in a volume ratio to diethyl carbonate (DEC) and 0.1-1 may be contained comparatively (MEC/DEC) preferably. The volume of nonaqueous solvent such as EC PC DEC and MEC is computed by this invention by breaking the weight of nonaqueous solvent such as EC PC DEC and MEC by the density (DEC the density in 20 °C and EC EC PC the density in 40 °C) of a nonaqueous solvent.

[0018]If a rechargeable lithium-ion battery is formed using the nonaqueous electrolyte containing the above mixed solvents it will not ignite and fume by a peg test and the rechargeable battery excellent in safety will be obtained.

[0019]As an electrolyte contained in such nonaqueous electrolyte LiPF_6 LiBF_4 LiAsF_6 At least a kind of lithium salt chosen from LiClO_4 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ and $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ is used preferably. LiPF_6 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ and $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ are used among these more preferably. such an electrolyte -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can use.

[0020]The above-mentioned electrolyte dissociates in nonaqueous electrolyte and all produce Li^+ ion. As for such an electrolyte it is desirable to usually contain 0.5-2.0 mol/l. in the quantity of 0.7-1.5 mol/l. preferably in nonaqueous electrolyte. As for the nonaqueous electrolyte of this invention it is desirable to usually have the specific conductivity (ion conductance) of 7.9 - 8.5 mS/cm preferably 7.5 to 8.5 mS/cm. The viscosity in a room temperature (25 °C) is preferred and the

nonaqueous electrolyte of this invention is 2 - 10cp. The flash point of such nonaqueous electrolyte is 30-50 °C preferably. The flash point is measured by the tag closed cup flash test method indicated to JIS K 2265-1980. The concrete procedure of this examining method is as follows.

(1) Put 50 ml of samples into a sample cup cover and carry out temperature up the speed for 1 °C/min.

(2) Whenever the temperature of a sample rises by 0.5 °C make examination flame remove.

(3) Repeat operation of (2) until it ignites.

[0021] In the nonaqueous electrolyte concerning this invention other nonaqueous solvents may be contained in addition to ethylene carbonate, propylene carbonate, diethyl carbonate and methyl ethyl carbonate.

[0022] As such a nonaqueous solvent, methyl formate, ethyl formate, propyl formate, chain esters such as methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, methyl propionate and ethyl propionate, cyclic ethers such as chain ethers such as dimethoxyethane and a tetrahydrofuran. Chain Cyclic amides such as chain amides such as dimethylformamide and a methyl-N,N-dimethyl KABA mate. Cyclic amides such as annular Cyclic amides such as annular sulfones such as cyclic esters such as gamma-butyrolactone and sulfolane and N-methyl oxazolidinone and N-methyl pyrrolidone etc. are mentioned.

[0023] As for these solvents it is desirable that below 20 volume % is preferably contained in the range of 5 - 10 volume % to the whole solvent in nonaqueous electrolyte.

The nonaqueous electrolyte secondary battery concerning nonaqueous electrolyte secondary battery this invention is characterized by having lithium anode containing the multiple oxide of a transition metal, a separator and the aforementioned nonaqueous electrolyte as the negative electrode containing the carbon material in which the dope and dedope of a lithium ion are possible as negative electrode active material and positive active material.

[0024] Such a nonaqueous electrolyte secondary battery is applicable to a

square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery for example. As a square-shaped nonaqueous electrolyte secondary battery is shown in drawing 1 after storing the negative electrode 4 which applies negative electrode active material to a negative pole collector and the anode 3 which applies positive active material to a positive pole collector to winding and the cell case 6 via the separator 5 it pours in nonaqueous electrolyte. The battery lid 7 which formed the safety valve 8 is attached to the cell case 6 by laser welding.

[0025] The positive pole terminal 9 is connected with the anode 3 via the positive electrode lead 10 and the negative electrode 4 is connected by contact with a cell case wall. As negative electrode active material which constitutes such a negative electrode 4 a dope and the carbon material which can be dedoped are used in a lithium ion. It is possible to use all carbon materials such as activated carbon, carbon fiber, carbon black, a mesophase microsphere, Polyful furil alcohol or a burned product of a petroleum pitch, carbide of a polysiloxane and carbide of epoxysilane as a carbon material.

[0026] These carbon materials [like] may be crystalline or may be amorphous. As crystalline carbon the graphite material more than 2.18 g/cm^3 has [more than 2.10 g/cm^3] preferably preferred true density. Less than 0.340 nm of spacings from which the graphite material which has such true density is obtained with an X-ray diffraction method (002) are 0.335 nm or more 0.337 nm or less preferably. (002) C axis microcrystal thickness of a field has not less than 14.0 nm .

[0027] The carbon material (nongraphitizing carbon material) which is not graphitized even if heat-treated at about 3000°C can also be used as negative electrode active material. What the spacing acquired with an X-ray diffraction method (002) sets to 0.37 nm or more as a nongraphitizing carbon material and true density sets to the differential thermal analysis (DTA) in less than 1.70 g/cm^3 and the inside of the air and has one or more exothermic peaks at 700°C or less is preferred.

[0028] For example when forming a negative electrode using the charge of a

difficulty graphitized carbon material as negative electrode active material oxygen bridge construction of the functional group which contains oxygen in a petroleum pitch first is introduced and carried out in 10 to 20% of the weight of quantity and it ranks second and carbonizes in an inactive gas air current and a carbon precursor is prepared. Subsequently this carbon precursor is calcinated at the temperature of about 900-1500 °C and the carbon material of the character near glassy carbon is prepared. Subsequently the powder and polyvinylidene fluoride (PVDF) of a carbon material which were produced by doing in this way are mixed N-methyl pyrrolidone of a solvent etc. are distributed and a negative electrode mixture slurry (paste state) is prepared. This negative electrode mixture slurry is applied to the negative-electrode aggregate made from band-like copper foil and after making it dry a band-like negative electrode is obtained by carrying out compression molding.

[0029] the thickness of such negative electrode mixture -- each field -- for example 40-160-micrometer [-- example: each field is an 80 micrometer] grade. It is desirable in order that the intercalation compound etc. which contained the lithium composite metal oxide shown by general formula LiMO_2 (at least one sort of M: Co, Ni and Mn is shown.) and lithium as positive active material may be mentioned and LiCoO_2 may show high energy density especially.

[0030] For example it mixes with cobalt carbonate [as this] molar quantity twice many to 1 mol of lithium carbonate and the anode 3 is calcinated in the about 70-110 °C and obtains LiCoO_2 and subsequently to the particle diameter of about 5-30 micrometers pulverizes it. Subsequently a positive electrode mixture slurry is obtained by mixing the mixture of these LiCoO_2 particles and lithium carbonate the graphite of a conducting material and the polyvinylidene fluoride of a binder preparing positive electrode mixture and distributing N-methyl pyrrolidone. A desired anode will be obtained if this slurry is applied to positive pole collector both sides made from band-like aluminium foil it is made to dry and compression molding is carried out. the mixture of such an anode -- thickness is the same as that of the above-mentioned negative electrode 4.

[0031]Such an anode 3 is the stationary state after repeating charge and discharge and performing it about 5 timesfor exampleand usually contains Li of per [negative-electrode-active-material 1g] and the charge-and-discharge capacity of 250 or more mAh.

[0032]As a separatora fine porosity polypropylene film [thickness / in about 10-60 micrometers] about 30-50 mm wide is usedfor example. Such a nonaqueous electrolyte secondary battery is not lit by a peg test etc.and is excellent in safety. Such a nonaqueous electrolyte secondary battery has a high energy densityand is excellent in a charging and discharging characteristicand excellent in the low-temperature characteristic. For this reasonthe nonaqueous electrolyte secondary battery concerning this invention can be used conveniently even in a cold district.

[0033]The nonaqueous electrolyte secondary battery concerning this invention contains the nonaqueous electrolyte explained above as an electrolysis solution. The shape of a cell may be a coin type as not limited to what was shown in drawing 1 but shown in drawing 2cylindricaletc.

[0034]

[Effect of the Invention]The nonaqueous electrolyte secondary battery using the nonaqueous electrolyte concerning this invention can be used without excelling in safetybeing able to generate high tensionand excelling in a charging and discharging characteristicand falling performance even in a cold district.

[0035]

[Example]Although an example is given to below and this invention is concretely explained to itthis invention is not limited at all by these examples.

[0036]

[Example 1]

Preparation LiPF₆ of nonaqueous electrolyte so that electrolytic concentration may become in l. and 1 mol /lt dissolved in the mixed solvent (mixture product ratio EC:PC:DEC=40:20:40) of ethylene carbonate (EC)and propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC)and nonaqueous electrolyte was prepared. The

flash point of the obtained nonaqueous electrolyte viscosity and ion conductance were measured. A result is shown in Table 1. Ion conductance was measured at 25 °C and 10 kHz again with the tag combustion equation which the flash point described above using the impedance meter.

[0037] The nonaqueous electrolyte secondary battery as shown in production drawing 1 of a cell was produced in the following procedures. Polyvinylidene fluoride 8 weight section which the anode board 3 is used as an active material and are cobalt-acid-lithium:90 weight section and a binder Acetylene black which is a conducting agent : After mixing both the amount parts of duplex adding a proper quantity of NMP(s) which are solvents and making it paste state This paste was applied to both sides of the charge collector which consists of 20-micrometer-thick aluminium foil and it dried (spreading weight 2.5 g/cm²) pressed in 180 micrometers in thickness after that and produced by cutting in width of 19 mm. To both sides of the charge collector which consists of 10-micrometer-thick copper foil the negative electrode plate 4 as an active material Carbon material:94 weight section of a black lead system After applying what considered it as the binder mixed polyvinylidene fluoride:6 weight section added a proper quantity of NMP(s) (N-methyl pyrrolidone) which are solvents and was prepared to paste state and drying (spreading weight 1.2 g/cm²) It produced by pressing in 220 micrometers in thickness and cutting in width of 20 mm. After storing the anode 3 and the negative electrode 4 to winding and the cell case 6 via the separator 5 the above-mentioned nonaqueous electrolyte was poured in. Next laser welding of the battery lid 7 which formed the safety valve 8 was carried out to the cell case 6 and it was attached to it. It connected with the anode 3 via the positive electrode lead 10 and the positive pole terminal 9 connected the negative electrode 4 by contact with the wall of the cell case 6 and produced the square-shaped cell of nominal capacity 600mAh.

[0038] In the charging and discharging characteristic of 25 °C with the current of 0.5C performed constant current constant potential charge to 4.1V changed into the full charge state the cell was made to discharge to 2.75V by 1C in -20 °C and

25 **and the service capacity at this time was measured for 3 hours.

[0039]In 25 ** of peg testwith the current of 0.5Cperform constant current constant potential charge to 4.1Vand it changes into a full charge state for 3 hoursan iron nail with a diameter [the side of the case 6 of the cell 1 to] of 2.5 mm -- about 2.3 cm/sec -- thrusting -- speed -- a cell -- it was made to penetrate perpendicularly to an electrode surface in the center section mostlyand the state of the subsequent cell was observed.

[0040]A result is shown in Table 2.

[0041]

[Example 2] In Example 1the flash point of nonaqueous electrolyteion conductance and the charging and discharging characteristic of a celland the peg test were evaluated like Example 1 except having set the mixed volume ratio of the solvent to EC:PC:DEC=35:10:55.

[0042]A result is shown in Tables 1 and 2.

[0043]

[Comparative example 1] In Example 1the charging and discharging characteristic of a cell and the peg test were evaluated like Example 1 except having set the mixed volume ratio of the solvent to EC:PC:DEC=30:30:40.

[0044]A result is shown in Tables 1 and 2.

[0045]

[Example 3] In Example 1as a mixed solventThe mixed solvent of ethylene carbonate (EC)propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC)and methylethyl carbonate (MEC) (mixture product ratio EC:PC:DEC:MEC) = except having used 40:20:35:5The flash point of nonaqueous electrolyteviscosityion conductance and the charging and discharging characteristic of a celland the peg test were evaluated like Example 1.

[0046]A result is shown in Tables 1 and 2.

[0047]

[Example 4] In Example 1as a mixed solventThe mixed solvent of ethylene carbonate (EC)propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC)and

methylethyl carbonate (MEC) (mixture product ratio EC:PC:DEC:MEC) = except having used 40:20:30:10The flash point of nonaqueous electrolyteviscosityion conductance and the charging and discharging characteristic of a celland the peg test were evaluated like Example 1.

[0048]A result is shown in Tables 1 and 2.

[0049]

[Example 5] In Example 1as a mixed solventThe mixed solvent of ethylene carbonate (EC)propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC)and methylethyl carbonate (MEC) (mixture product ratio EC:PC:DEC:MEC) = except having used 40:20:25:15The flash point of nonaqueous electrolyteviscosityion conductance and the charging and discharging characteristic of a celland the peg test were evaluated like Example 1.

[0050]A result is shown in Tables 1 and 2.

[0051]

[Example 6] In Example 1as a mixed solventThe mixed solvent of ethylene carbonate (EC)propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC)and methylethyl carbonate (MEC) (mixture product ratio EC:PC:DEC:MEC) = except having used 40:20:20:20The flash point of nonaqueous electrolyteviscosityion conductance and the charging and discharging characteristic of a celland the peg test were evaluated like Example 1.

[0052]A result is shown in Tables 1 and 2.

[0053]

[Table 1]

[Table 2]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an outline sectional view of the square-shaped cell in which one example of the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention is shown.

[Drawing 2] It is an outline sectional view of the coin type cell in which one example of the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention is shown.

[Description of Notations]

- 1 Square-shaped rechargeable battery
 - 2 Electrode group
 - 3 Anode
 - 4 Negative electrode
 - 5 Separator
 - 6 Cell case
 - 7 Battery lid
 - 8 Safety valve
 - 9 Positive pole terminal
 - 10 Positive electrode lead
 - 20 Coin type secondary battery
 - 21 Cell case
 - 22 Obturation board
 - 23 Negative electrode
 - 24 Gasket
 - 25 Separator
 - 26 Anode
-

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-73989

(43)公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-180689

(22)出願日 平成10年(1998) 6月26日

(31)優先権主張番号 特願平9-172573

(32)優先日 平 9 (1997) 6月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72)発明者 鳥井田 昌 弘

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(72)発明者 横 山 恵 一

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 非水電解液及び非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 安全性が高く、低温特性に優れ、かつ電池充放電性能の優れた非水電解液および該非水電解液を含む二次電池を提供すること。

【解決手段】 電解質と、エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)およびジエチルカーボネート(DEC)とを含む混合溶媒とからなり、かつエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合体積比率(EC:PC)が、10:1~10:8である非水電解液。前記非水電解液と、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質として含む負極と、リチウムと遷移金属の複合酸化物を正極活物質として含む正極と、セパレータとからなる非水電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電解質と、

エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）およびジエチルカーボネート（DEC）とを含む混合溶媒とからなる非水電解液であって、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合体積比率（EC:PC）が、10:1～10:8であることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】混合溶媒中のエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートと、ジエチルカーボネートとの混合体積比率（（EC+PC）:DEC）が、7:3～3:7であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液。

【請求項3】混合溶媒中のエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合体積比率（EC:PC:DEC）が、35～45:5～25:30～60であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解液。

【請求項4】前記混合溶媒が、メチルエチルカーボネート（MEC）を、ジエチルカーボネート（DEC）に対して、体積比率で0～1（MEC/DEC）の割合で含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項5】前記電解質がLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiC(SO₂CF₃)₃、LiN(SO₂CF₃)₂およびLiN(SO₂C₂F₅)₂から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項6】リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質として含む負極と、リチウムと遷移金属の複合酸化物を正極活物質として含む正極と、セパレータと、電解液として請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液とからなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、非水電解液および非水電解液二次電池に関し、さらに詳しくは安全性が高く、低温特性に優れ、かつ電池充放電性能の優れた非水電解液に関するとともに、この電解液を含む非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】リチウムは、その酸化還元電位が-3.03Vであり、地球上に存在する最も卑な金属である。電池の電圧は正極と負極の電位差によって決まるので、リチウムを負極活物質として用いると最も高い起電力が得られる。またリチウムは、原子量が6.94、密度が0.534g/cm³であってともに金属の中で最も小さいので、エネルギー密度が高く、かつ単位電気量当たりの重量が小さい。このためリチウムを負極活物質として用いると、小型で軽量の電池とすることができ

【0003】このようなリチウムを負極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く小型で軽量であるため、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップ型コンピュータなどの携帯用電子機器に搭載され、その需要は、急激に伸びている。

【0004】このようなリチウムイオン二次電池には、非水溶媒と電解質とからなる非水電解液が使用されている。非水溶媒としては、一般に高誘電率の非水溶媒であるプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、あるいは低粘度の非水溶媒であるジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランなどが用いられている。また電解質としては、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiC(F₃)SO₃、LiSiF₆、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂などが用いられている。

【0005】このような二次電池の安全性は、過充電、外部ショート、釘刺し、押しつぶし等の実験によって確認されている。しかしながら、今後の大幅な高エネルギー密度化、または電池の大型化がなされた場合には、さらに安全性を向上させることが望まれている。

【0006】さらに、上記のような携帯用電子機器は寒冷地で使用される場合も多く、非水電解液には低温特性の向上も望まれている。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記の問題点を鑑みなされたもので、安全性が高く、低温特性に優れ、かつ電池充放電性能の優れた非水電解液を提供することを目的とするとともに、この非水電解液を含む二次電池を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る非水電解液は、電解質と、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）およびジエチルカーボネート（DEC）とを含む混合溶媒とからなる非水電解液であって、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合体積比率（EC:PC）が、10:1～10:8であることを特徴としている。

【0009】上記混合溶媒中のエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートと、ジエチルカーボネートとの混合体積比率（（EC+PC）:DEC）は、7:3～3:7であることが好ましい。

【0010】さらに上記混合溶媒中のエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合体積比率（EC:PC:DEC）は、35～45:5～25:30～60であることが好ましい。

【0011】このような混合溶媒は、メチルエチルカーボネート（MEC）を、ジエチルカーボネート（DEC）に対して、体積比率において0～1の割合、好ましくは0.1～1の割合で含んでいてもよい。

【0012】前記電解質はLiPF₆、LiBF₄、Li

AsF₆、LiClO₄、LiC(SO₂CF₃)₃、LiN(SO₂CF₃)₂およびLiN(SO₂C₂F₅)₂から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩であることが好ましい。本発明に係る非水電解液二次電池は、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質として含む負極と、リチウムと遷移金属の複合酸化物を正極活物質として含む正極と、セパレータと、上記非水電解液とからなることを特徴としている。

【0013】

【発明の具体的な説明】以下本発明に係る非水電解液およびこの非水電解液を用いた非水電解液二次電池について具体的に説明する。

【0014】非水電解液

本発明に係る非水電解液は、電解質塩と、エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)とジエチルカーボネート(DEC)との混合溶媒とからなる非水電解液であって、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合体積比率(EC:PC)が、10:1~10:8、好ましくは10:2~10:7、さらに好ましくは10:4~10:6である。ECとPCの体積比がこの範囲にあると電池の安全性が優れるという利点がある。

【0015】また、非水電解液中に含まれるレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートの合計量と、ジエチルカーボネートの量との体積比率((EC+PC):DEC)は、7:3~3:7、好ましくは6:4~5:5であることが望ましい。ECとPCの合計量とDEC量との体積比率がこの範囲にあると、電池の低温特性が優れる。

【0016】さらにまたこのような混合溶媒としては、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートと、ジエチルカーボネートとの混合体積比率(EC:PC:DEC)が、35~45:5~25:30~60、好ましくは、35~45:15~25:20~50であるものが好ましい。

【0017】本発明では、上記混合溶媒に、さらにメチルエチルカーボネート(MEC)が含まれていてもよい。メチルエチルカーボネート(MEC)は、ジエチルカーボネート(DEC)に対して、体積比率で0~1の割合で、好ましくは0.1~1の割合(MEC/DEC)で含まれていてもよい。なお本発明でEC、PC、DEC、MEC等の非水溶媒の体積はEC、PC、DEC、MEC等の非水溶媒の重量を非水溶媒の密度(EC、PC、DECでは20℃での密度、ECでは40℃での密度)で割ることにより算出したものである。

【0018】上記のような混合溶媒を含む非水電解液を用いてリチウムイオン二次電池を形成すると、釘刺し試験によって発火・発煙することがなく、安全性に優れた二次電池が得られる。

【0019】また、このような非水電解液中に含まれる電解質

としては、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiC(SO₂CF₃)₃から選ばれる少なくとも一種のリチウム塩が好ましく使用される。これらのうち、より好ましく使用されるのは、LiPF₆、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂である。なお、このような電解質は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0020】上記の電解質は、非水電解液中で解離して、何れもLi⁺イオンを生ずる。このような電解質は、非水電解液中に、通常0.5~2.0モル/リットル、好ましくは0.7~1.5モル/リットルの量で含まれていることが望ましい。本発明の非水電解液は通常7.5~8.5mS/cm好ましくは7.9~8.5mS/cmの比導電率(イオン電導度)を有していることが望ましい。また本発明の非水電解液は、室温(25℃)での粘度が好ましくは2~10cPである。またこのような非水電解液の引火点は、好ましくは30~50℃である。なお、引火点は、JIS K 2265-1980に記載されたタグ密閉式引火点試験法で測定される。この試験法の具体的手順は以下の通りである。

- (1) サンプル50mlを試料カップに入れて蓋をし、1℃/分の速度で昇温する。
- (2) サンプルの温度が0.5℃上昇するごとに、試験炎をのぞかせる。
- (3) 引火するまで、(2)の操作を繰り返す。

【0021】また、本発明に係る非水電解液中には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびメチルエチルカーボネート以外に、他の非水溶媒が含まれていてもよい。

【0022】このような非水溶媒としては、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの鎖状エステル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、ジメチルホルムアミドなどの鎖状アミド類、メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート類、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル、スルホランなどの環状スルホン類、N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート、N-メチルピロリドンなどの環状アミドなどが挙げられる。

【0023】これらの溶媒は、非水電解液中の溶媒全体に対し、20体積%以下、好ましくは5~10体積%の範囲で含まれていることが望ましい。

非水電解液二次電池

本発明に係る非水電解液二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を含む負極と、正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極と、セパレータと、前記の非水電解液とを有する電池を特徴としている。

LiPF₆を、電解質濃度が1モル/リットルとなるように、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）とジエチルカーボネート（DEC）との混合溶媒（混合体積比EC:PC:DEC=40:20:40）に溶解して非水電解液を調製した。得られた非水電解液の引火点、粘度、イオン電導度を測定した。結果を表1に示す。なお、引火点には上記した各燃焼式による

り、またイオン電導度はインピーダンスメーターを用いて25℃、10kHzで測定した。

【0037】電池の作製

図1に示すような非水電解液二次電池を以下の手順で作製した。正極板3は活物質としてコバルト酸リチウム：90重量部と結着剤であるポリフッ化ビニリデン8重量部と、導電剤であるアセチレンブラック：2重量部とをともに混合し、溶媒であるNMPを適量加えてペースト状にした後、該ペーストを厚さ20μmのアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布して乾燥し（塗布重量2.5g/cm²）、その後厚さ180μmにプレスし、幅19mmに切断することによって作製した。負極板4は厚さ10μmの銅箔からなる集電体の両面に、活物質として黒鉛系の炭素材料：94重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン：6重量部とを混合し、溶媒であるNMP（N-メチルピロリドン）を適量加えてペースト状に調製したものを塗布して乾燥した（塗布重量1.2g/cm²）のち、厚さ220μmにプレスし、幅20mmに切断することによって、作製した。正極3と負極4とをセパレータ5を介して巻回し、電池ケース6に収納した後、上記非水電解液を注入した。次に、電池ケース6に安全弁8を設けた電池蓋7をレーザ溶接して取り付けた。正極端子9は正極リード10を介して正極3と接続し、負極4は電池ケース6の内壁との接触により接続し、公称容量600mAhの角型電池を作製した。

【0038】充放電特性

25℃において、0.5Cの電流で、3時間、4.1Vまで定電流定電圧充電を行って満充電状態とし、-20℃および25℃において、電池を1Cで2.75Vまで放電させ、このときの放電容量を測定した。

【0039】釘刺し試験

25℃において、0.5Cの電流で、3時間、4.1Vまで定電流定電圧充電を行って満充電状態とし、電池1のケース6の側面から直径2.5mmの鉄釘を約2.3cm/secの突刺し速度で電池のほぼ中央部で電極面に対し垂直方向に貫通させ、その後の電池の状態を観察した。

【0040】結果を表2に示す。

【0041】

【実施例2】実施例1において、溶媒の混合体積比をEC:PC:DEC=35:10:55にした以外は、実施例1と同様にして、非水電解液の引火点、イオン電導度および電池の充放電特性、釘刺し試験を評価した。

【0042】結果を表1および2に示す。

【0043】

【比較例1】実施例1において、溶媒の混合体積比をEC:PC:DEC=30:30:40にした以外は、実施例1と同様にして、電池の充放電特性、釘刺し試験を評価した。

【0044】結果を表1および2に示す。

【0045】

【実施例3】実施例1において、混合溶媒として、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）とジエチルカーボネート（DEC）とメチルエチルカーボネート（MEC）との混合溶媒（混合体積比EC:PC:DEC:MEC=40:20:35:5）を使用した以外は、実施例1と同様にして、非水電解液の引火点、粘度、イオン電導度および電池の充放電特性、釘刺し試験を評価した。

【0046】結果を表1および2に示す。

【0047】

【実施例4】実施例1において、混合溶媒として、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）とジエチルカーボネート（DEC）とメチルエチルカーボネート（MEC）との混合溶媒（混合体積比EC:PC:DEC:MEC=40:20:30:10）を使用した以外は、実施例1と同様にして、非水電解液の引火点、粘度、イオン電導度および電池の充放電特性、釘刺し試験を評価した。

【0048】結果を表1および2に示す。

【0049】

【実施例5】実施例1において、混合溶媒として、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）とジエチルカーボネート（DEC）とメチルエチルカーボネート（MEC）との混合溶媒（混合体積比EC:PC:DEC:MEC=40:20:25:15）を使用した以外は、実施例1と同様にして、非水電解液の引火点、粘度、イオン電導度および電池の充放電特性、釘刺し試験を評価した。

【0050】結果を表1および2に示す。

【0051】

【実施例6】実施例1において、混合溶媒として、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）とジエチルカーボネート（DEC）とメチルエチルカーボネート（MEC）との混合溶媒（混合体積比EC:PC:DEC:MEC=40:20:20:20）を使用した以外は、実施例1と同様にして、非水電解液の引火点、粘度、イオン電導度および電池の充放電特性、釘刺し試験を評価した。

【0052】結果を表1および2に示す。

【0053】

【表1】

表1

	引火点(°C)	粘度(cp)	イオン電導度(mS/cm)
実施例1	43.5	5.5	7.9
実施例2	39.0	—	8.0
実施例3	41.5	5.4	8.0
実施例4	41.0	5.3	8.2
実施例5	39.5	5.2	8.3
実施例6	38.5	5.1	8.3
比較例1	—	—	—

—はblank(測定データなし)

【表2】

表2

	非水溶媒組成(体積比)				LiPF ₆ 濃度 (mol/l)	放電容量(mAh)		釘刺し試験
	EC	PC	DEC	MEC		25°C	-20°C	
実施例1	40	20	40		1	619	448	発火も発煙もなし
実施例2	35	10	55		1	640	472	発火も発煙もなし
実施例3	40	20	35	5	1	630	398	発火も発煙もなし
実施例4	40	20	30	10	1	636	351	発火も発煙もなし
実施例5	40	20	25	15	1	635	424	発火も発煙もなし
実施例6	40	20	20	20	1	619	521	発火も発煙もなし
比較例1	30	30	40		1	598	412	発火も発煙もあり

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示す角型電池の概略断面図である。

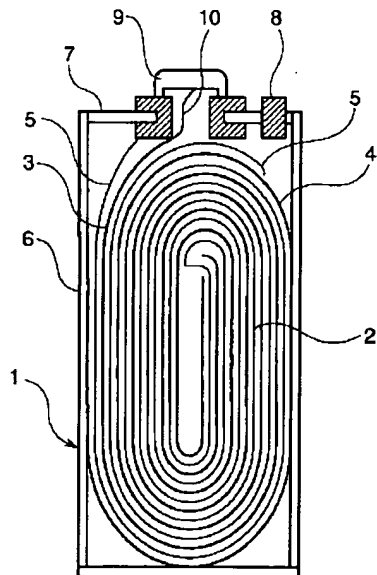
【図2】本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示すコイン型電池の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・角型二次電池
- 2・・・電極群
- 3・・・正極
- 4・・・負極
- 5・・・セパレータ
- 6・・・電池ケース

- 7・・・電池蓋
- 8・・・安全弁
- 9・・・正極端子
- 10・・・正極リード
- 20・・・コイン型二次電池
- 21・・・電池ケース
- 22・・・封口板
- 23・・・負極
- 24・・・ガスケット
- 25・・・セパレータ
- 26・・・正極

【図1】



【図2】

